

УДК 669.234.017.3:669.788

**МОДУЛЬ УПРУГОСТИ НЕНАКЛЕПАННОГО ГИДРИДА ПАЛЛАДИЯ****доцент, к.т.н. М.В. Гольцова***Белорусский национальный технический университет, Механико-технологический факультет,**Кафедра порошковой металлургии, сварки и технологии материалов**Минск, Республика Беларусь**E-mail: m\_goltsova@mail.ru*

Методикой наноиндентирования, с помощью прибора Nano Indentor G200 исследованы модуль упругости и нанотвердость палладия в исходном состоянии поставки, отожженного палладия и палладия, насыщенного водородом до состава ненаклепанного  $\beta$ -гидрида. Насыщение водородом проводили в оригинальной водородо-вакуумной установке ВВУ-3 «в обход» купола двухфазного состояния, то есть таким образом, чтобы не допустить распада твердого раствора водорода в палладии. Установили, что существует тенденция к понижению модуля упругости палладия, насыщенного водородом «в обход» купола двухфазной области, в сравнении с отожженным палладием. Дополнительные рентгенографические исследования позволили сделать вывод, что различия в значениях модулей упругости образцов  $\beta$ -PdH<sub>x</sub>, испытанных через 12 и 36 часов выдержки на воздухе, объясняются процессами перераспределения водорода в образцах, но не процессами дегазации водорода из них.

Водород является примесью, неоднозначно изменяющей свойства металлических материалов. В ряде случаев он вызывает водородную хрупкость [1] и неконтролируемое разрушение. Однако существует широкий спектр металлов и сплавов, которые способны улучшать свои структуру и свойства под воздействием водорода. К улучшаемым водородом материалам относятся: титановые сплавы [2], сплавы типа NdFeB для постоянных магнитов, алюминиевое литьё, и другие [3].

Традиционно модельной системой для изучения основных закономерностей взаимодействия водорода с металлами является термодинамически открытая система палладий-водород [4]. Она относится к системам, претерпевающим распад твёрдого раствора, и обладает относительно простой диаграммой состояния, показанной на рис.1. Купол на диаграмме (рис. 1) ограничивает двухфазную область, в которой осуществляется гидридное превращение.

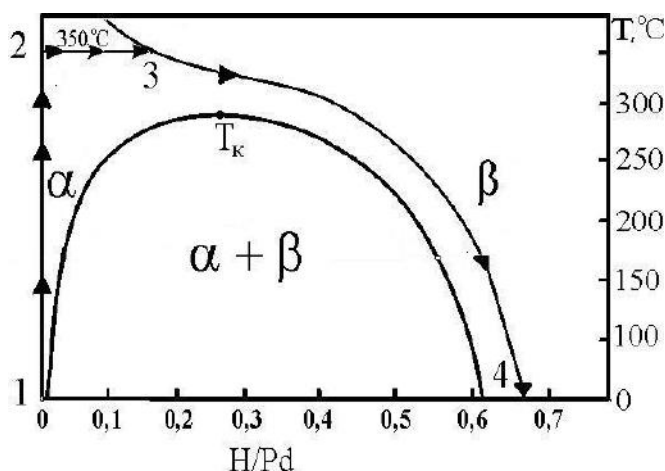


Рис.1. Равновесная диаграмма состояния системы Pd-H и схема насыщения палладиевого образца водородом «в обход» купола двухфазной области.

Механические испытания образцов, претерпевших 100% фазового превращения, подтвердили тот факт, что при обработке имел место сильный водородофазовый наклеп и водородофазонаклепанный гидрид палладия имел высокие прочностные свойства:  $\sigma_b = 243$  Н/мм<sup>2</sup>;  $\sigma_{0,2} = 178$  Н/мм<sup>2</sup>; с практически полной потерей пластичности –  $\delta = 1,8$  %. Однако гидрид палладия, полученный путем медленного насыщения палладия водородом «в обход» купола двухфазного состояния, напротив, оказался малопрочным и высокопластичным материалом [5]. Его механические свойства ( $\sigma_b = 200$  Н/мм<sup>2</sup>;  $\sigma_{0,2} = 31$  Н/мм<sup>2</sup>;  $\delta = 34$  %) в целом оказались близки к свойствам чистого отожженного палладия. При этом гидрид палладия имеет относительное удлинение, практически соответствующее уровню отожженного палладия [5], что является тем более удивительным, поскольку обычно гидриды рассматривались как высокохрупкие материалы [1].

Целью данной работы было получить ненаклепанный  $\beta$ -гидрид палладия методом насыщения водородом до состава  $\beta$ -PdH<sub>x</sub> «в обход» купола двухфазного состояния, и затем исследовать методом наноиндентирования нанотвердость и модуль упругости полученного материала. Работа проводилась в сотрудничестве с Национальным научным центром «Харьковский физико-технический институт» и впервые была опубликована в [6].

Образцы палладия чистотой 99,98% площадью 10x10 мм были вырезаны из палладиевой пластины толщиной 2,7 мм. Один из образцов был оставлен в исходном состоянии – после прокатки, остальные были подвергнуты отжигу при 700°C в течение 1 часа для снятия наклёпа и остаточных напряжений. Далее на всех образцах были приготовлены металлографические шлифы 14 класса (шероховатость поверхности не превышала 100 нм). Два образца: исходный и отожжённый сразу же испытали на приборе Nano Indenter G200. Наноиндентор G200 предназначен для определения приповерхностных свойств структур материалов в микро- и нанодиапазонах, прецизионная точность нагружения и измерения смещений обеспечивается электромагнитным приводом зонда и емкостными датчиками перемещений. Управляющие компьютерные программы обеспечивают проведение испытаний и составление отчетов по испытаниям. Испытания проводились индентором Берковича с радиусом затупления в вершине 230 нм при постоянной скорости деформации 0,05 с<sup>-1</sup> с максимальной глубиной внедрения 2 мкм. Разрешающая способность перемещений на приборе G200 составляет менее 0,01 нм; разрешающая способность нагружения – 1÷50 нН. Для вычисления среднего значения проводили по 10 испытаний на каждом образце.

Два других отожжённых образца с приготовленными металлографическими шлифами насыщали водородом в таких условиях, при которых фигуративная точка системы не попадает в двухфазную ( $\alpha+\beta$ )-область. Один из них после насыщения был оставлен в свободном состоянии на воздухе, второй был помещён в переносной контейнер с водородом под давлением 0,1 МПа. Первый образец был подвергнут наноизмерениям через 36 часов после выдержки на воздухе. Второй образец был помещён в рабочую камеру наноиндентора непосредственно после изъятия из контейнера с водородом, но вследствие технологии работы наноиндентора Nano Indenter G200 подвергся наноиспытаниям через 12 часов.

Зависимость значений модуля упругости  $\beta$ -гидрида палладия от глубины проникновения индентора показана на рис.2.

Несмотря на то, что зависимости, представленные на рис.2, показывают, что модуль упругости гидрида  $\beta$ -PdH<sub>x</sub> меньше модуля упругости чистого отожженного палладия, разница в их средних значениях невелика. Так, модуль упругости сплава  $\beta$ -PdH<sub>x</sub>, испытанного через 36 часов после извлечения из среды водорода, практически совпадает со значением модуля упругости чистого палладия и составляет 128,0 ГПа. Что касается значения модуля упругости образца  $\beta$ -PdH<sub>x</sub>, испытанного через 12 часов после извлечения из среды водорода, то оно меньше, и составляет 124,8 ГПа.

Было сделано предположение, что значение модуля упругости  $\beta$ -гидрида палладия действительно, понижено по сравнению с модулем отожжённого палладия, но увеличивается по мере эвакуации водорода из образца в процессе выдержки на воздухе.

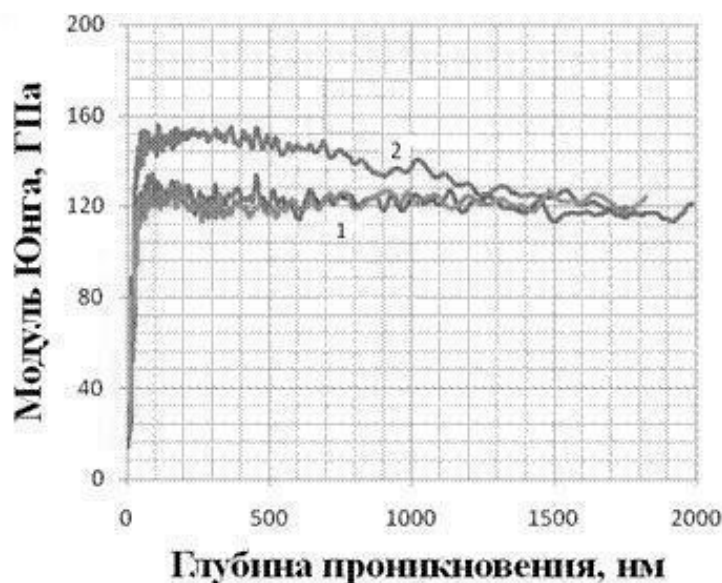


Рис. 2. Зависимость значений модуля упругости  $\beta$ -гидрида палладия (1) и модуля упругости чистого отожженного палладия (2) от глубины проникновения индентора.

Чтобы проверить эту гипотезу, были проведены дополнительные рентгенофазовые исследования образцов  $\beta$ -PdHx размерами (10x5x0,27)мм, полученных по описанной выше методике насыщения водородом в «обход» купола двухфазного состояния. После насыщения, их извлекли из рабочей камеры ВВУ-3 и подвергали рентгенофазовому анализу непосредственно после насыщения, затем через 24 и 48 часов выдержки на воздухе. Рентгенофазовый анализ был проведен на дифрактометре ДРОН-3, в отфильтрованном медном излучении ( $\text{Cu } k_{\alpha} = 1,54181 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu } k_{\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Дифрактометр снабжён программой оцифровки рентгеновских спектров. Дифрактограммы были записаны при одинаковых режимах. Анализ показал, что состав образцов не менялся в течение 24 часов после извлечения из среды водорода, первые существенные изменения на рентгенограммах начались после выдержки 48 часов.

Следовательно, действительно, существует тенденция к понижению модуля упругости палладия, насыщенного водородом «в обход» купола двухфазной области. Различия в значениях модулей упругости образцов  $\beta$ -PdHx, испытанных через 12 и 36 часов выдержки на воздухе, объясняются процессами перераспределения водорода в образцах, но не процессами дегазации водорода из них.

## ЛИТЕРАТУРА

1. B.A.Kolachev, Vodorodnaya khrupkost' metallov ( Moskva: Metallurgiya: 1985) (in Russian).
2. A. A. П'ин, B. A. Kolachev, V. K. Nosov, A. M. Mamonov, Vodorodnaya tekhnologiya titanovykh splavov (Ed. A. A. П'ин) (Moskva: MISiS: 2002) (in Russian).
3. Progress in Hydrogen Treatment of Materials (Ed. V. A. Goltsov) (Donetsk: Kassiopeya Ltd.: 2001).
4. Vike E., Brodovskiy Kh. (V kn.: Vodorod v metallakh: Moskva: Mir: 1981) (Russian translation).
5. G.I. Zhiron, FTVD, 13, №2:71 (2003) (in Russian).
6. М.В.Гольцова, Е.Н. Любименко, Г.Н.Толмачева, Г.И. Жиров. Модуль упругости и нанотвердость ненаклепанного гидроксида палладия // Металлофизика и новейшие технологии. 2015, - т.37, - №8. – сс. 1135-1146.